



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 31 615.5

**Anmeldetag:** 12. Juli 2002

**Anmelder/Inhaber:** Bayer CropScience GmbH, Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:** Feste Adjuvantien

**IPC:** A 01 N 25/08

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 16. Mai 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
(Im Auftrag)

Wallner

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:  
Gerhard Schnabel, et al.

Application No.: TBA

Group Art Unit: N/A

Filed: July 11, 2003

Examiner: Not Yet Assigned

For: **SOLID ADJUVANTS**

MS Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Express Mail Label No. EL 945321968 Dated: 7/11/03

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Germany	102 31 615.5	July 12, 2002

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: July 11, 2003

Respectfully submitted,

By 

William E. McShane

Registration No.: 32,707

CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ LLP

P. O. Box 2207

Wilmington, Delaware 19899-2207

(302) 658-9141

(302) 658-5614 (Fax)

Attorney for Applicant

Beschreibung

5 Feste Adjuvantien

Die vorliegende Erfindung betrifft neue feste Adjuvantien, insbesondere solchen, die sich im Bereich des Pflanzenschutzes vorteilhaft eignen, z.B. in Kombination mit agrochemischen Wirkstoffen.

Die Technologie, agrochemische Wirkstoffe und Adjuvantien (Wirkungsverstärker, die selbst nicht biologisch aktiv sind) zu kombinieren – z.B. durch Mischen im Spritztank - findet eine weite, praktische Bedeutung und wird in der Fachliteratur intensiv beschrieben. Dabei handelt es sich in der überwiegenden Mehrzahl der beschriebenen Fälle um flüssige Adjuvantien (siehe z.B. C.L.Foy, D.W. Pritchard (Ed.), "Pesticide Formulation and Adjuvant Technology", CRC Press, Inc, 1996, Boca Raton, Florida, USA).

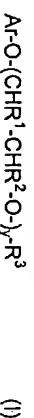
20 Es ist bekannt, daß durch die Zugabe von Adjuvantien zu einer Vielzahl von agrochemischen Wirkstoffen die Kontrolle von unerwünschtem Pflanzenwachstum gesteigert werden kann. Adjuvantien in Form einer festen Formulierung sind in der Literatur (z.B. EP 955 810 A1, EP 955 809 A1, EP 968649 A1) beschrieben. Solche Adjuvantien besitzen bislang jedoch keine wirtschaftliche Relevanz, da sie teuer, physikalisch nicht ausreichend lagerstabil oder nicht ausreichend benutzerfreundlich sind, z.B. ungenügende Desintegration in der Spritzbrühe oder großes Volumen/Gewicht-Verhältnis pro Fläche.

30 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, neue Adjuvantien zur Verfügung zu stellen, die vorteilhafte Eigenschaften aufweisen, insbesondere in Kombination mit agrochemischen Wirkstoffen, wie Herbiziden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch die speziellen Adjuvantien der vorliegenden Erfindung gelöst wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein festes Adjuvant, enthaltend

a) eines oder mehrere Tenside der Formel (I)



5 worin

Ar Aryl ist, welches durch zwei oder mehr, vorzugsweise 2 bis 10, (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)Alkylreste substituiert ist,

R<sup>1</sup> H oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl ist,

R<sup>2</sup> H oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl ist,

10 R<sup>3</sup> H, (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>)Alkenyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>)Alkinyl, ein Sulfatrest, ein Phosphatrest oder ein Acylrest ist, und

y eine ganze Zahl von 1 bis 1000 bedeutet, und

b) einen oder mehrere Füllstoffe.

15 In den Tensiden der Formel (I) können für y > 1 die y Einheiten (CHR<sup>1</sup>-CHR<sup>2</sup>-O) gleich (z.B. Ethylenoxid-Homopolymereinheiten oder Propylenoxid-Homopolymereinheiten) oder voneinander verschiedenen (z.B.

20 Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymereinheiten) sein. Tenside der Formel (I) sind allgemein bekannt, z.B. aus "Presentation about selected Product Groups, Clariant GmbH, Division Surfactants, p.39, September 1997" und auch kommerziell erhältlich, z.B. aus der Sapogenat® T-Reihe von Clariant AG. Außerdem können Tenside der Formel (I) durch bekannte Reaktionen hergestellt werden, z.B. Tenside der Formel (I) mit R<sup>2</sup> = H durch Umsetzung von kommerziell erhältlichen Epoxiden, z.B. der Formel (I'), mit Hydroxylaromaten, z.B. der Formel (I''), unter katalytischen Bedingungen (z.B. NaOH und/oder NaAcetat; Temperatur ca. 100 - 200°C; Überdruck von ca. 2 - 10 bar).



(I'')

Die Reste  $R^1$  und  $R^2$  in Formel (I') und der Rest Ar in Formel (I'') sind definiert wie in Formel (I). Tenside der Formel (I) mit  $R^3 \neq H$  lassen sich aus Tensiden der Formel (I) mit  $R^3 = H$  nach Standardreaktionen gewinnen. Beispielsweise lassen sich Tenside der Formel (I) gewinnen mit  $R^3 = \text{Alkyl}$ , Alkenyl oder Alkynyl durch Alkylierung,

5 Alkenylierung oder Alkynylierung, z.B. mit Alkylhalogeniden, Alkenylhalogeniden oder Alkynylhalogeniden unter basischer Katalyse; mit  $R^3 = \text{Sulfatrest}$  durch Sulfatierung mit anschließender Neutralisation; mit  $R^3 = \text{Phosphatrest}$  durch Phosphatierung; mit  $R^3 = \text{Acylrest}$  durch Acylierung.

10 Diese Reaktionen sind dem Fachmann gut bekannt und sind z.B. beschrieben in "Surfactants in Consumer Products" (J. Falbe, Springer Verlag Heidelberg, 1987, sowie dort zitierte Literatur) oder J. March, Advanced Organic Chemistry, 4th Edition, John Wiley & Sons, New York, 1992.

15 Die Epoxide der Formel (I'') lassen sich nach bekannten Methoden, z.B. aus den korrespondierenden Alkenen herstellen und sind kommerziell erhältlich, z.B. Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Die Verbindungen der Formel (I'') sind kommerziell erhältlich, sowie in der Literatur beschrieben, ebenso können sie durch Standardreaktionen, die dem Fachmann bekannt sind, hergestellt werden. So können beispielsweise Hydroxyaromaten, wie z.B. Phenol, mit Alkoholen, Olefinen oder Alkylhalogeniden unter katalytischen Bedingungen (Protonensäuren wie Schwefel- oder Phosphorsäure oder Lewisäuren wie Aluminiumchlorid oder Bortrifluorid-diethylether) zu den Verbindungen der Formel (I'') umgesetzt werden. Einen breiten Überblick bietet z.B. "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl) 4. Auflage, 1976, Bd 6/1c, S. 925 ff, (ISBN 3-13-204204-8).

Bevorzugt sind Tenside der Formel (I), worin Ar in Formel (I) ein Naphthyl- oder Phenylrest ist, der 3 bis 7 ( $C_1-C_{10}$ ) Alkylreste trägt. Bevorzugt ist Ar  $\text{Tri}(C_1-C_6)\text{Alkyl}$ -Phenyl, besonders bevorzugt Tri-*n*-butyl-Phenyl wie Tri-2,4,6-*sec*-Butyl-Phenyl.  $R^1$  und  $R^2$  sind bevorzugt H oder Methyl, besonders bevorzugt H.

$R^3$  ist bevorzugt H, ( $C_1-C_{22}$ ) Alkyl, ( $C_2-C_{22}$ ) Alkenyl, ( $C_2-C_{22}$ ) Alkynyl, ein Acylrest wie  $\text{CO}-(C_1-C_{30})\text{Alkyl}$ ,  $\text{CO}-(C_2-C_{30})\text{Alkenyl}$ ,  $\text{CO}-(C_2-C_{30})\text{Alkynyl}$ ,  $\text{CO}-(C_1-C_{30})\text{Alkoxy}$ ,  $\text{CO}-(C_2-C_{30})\text{Alkenyloxy}$ ,  $\text{CO}-(C_2-C_{30})\text{Alkynyloxy}$  oder  $\text{COH}$ , oder

5 ein Sulfatrest wie  $\text{SO}_3\text{M}$  worin M ein Kation ist wie ein anorganisches Kation, z.B. ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkation wie Na, K oder Mg oder ein organisches Kation, z.B. ein primäres, sekundäres, tertiäres oder quartäres Ammoniumion wie  $\text{NH}_3\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  oder  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ , oder ein Phosphatrest wie  $(\text{O})\text{P}(\text{OR}')_3$  (OR'), worin  $R'$ ,  $R''$  unabhängig voneinander H oder ein Kation sind wie ein anorganisches Kation, z.B. ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkation wie Na, K oder Mg oder ein organisches Kation z.B. ein primäres, sekundäres, tertiäres oder quartäres Ammoniumion wie  $\text{NH}_3\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  oder  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ , und  $R'$ ,  $R''$  auch  $\text{Ar-O}-(\text{CHR}^1\text{CHR}^2)_y$  sein können, wobei Ar,  $R^1$ ,  $R^2$  und y wie in Formel (I) definiert sind. Besonders bevorzugt ist  $R^3 = \text{H}$ , ( $C_1-C_6$ ) Alkyl oder  $\text{SO}_3\text{M}$ , worin M ein Kation ist.

15 Für y sind Werte von 15 bis 100 bevorzugt, besonders bevorzugt sind Werte von 30 bis 80.

Ganz besonders bevorzugt sind Tenside der Formel (I), worin Ar  $\text{Tri}(C_1-C_6)\text{Alkyl}$ -Phenyl, besonders bevorzugt Tri-*n*-butyl-Phenyl wie Tri-2,4,6-*sec*-Butyl-Phenyl ist,  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$  ist und y eine ganze Zahl von 30 bis 80 ist, z.B. Tenside aus der Sapogenat®-T-Reihe von Clariant, wie Sapogenat® T 180, Sapogenat® T 300 und Sapogenat® T 500. Bevorzugte Tenside der Formel (I) sind bei Normalbedingungen (Raumtemperatur, Normaldruck) fest.

25 In Formel (I) und allen anderen Formeln dieser Beschreibung können kohlenstoffhaltige Reste wie Alkyl, Alkoxy, Halobalkyl, Halobalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, weisen diese Reste im allgemeinen 1 bis 30 C-Atome auf, wobei die niederen Kohlenstoffgerüste, z.B. mit 1 bis 6 C-Atomen bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt sind. Alkylreste, auch in den

zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten z.B.

Methyl, Ethyl, *n*- oder *i*-Propyl, *n*-, *i*-, *t*- oder *sec*-Butyl, Pentyl, Hexyl, wie *n*-Hexyl, Methyl, Ethyl, *n*- oder *i*-Propyl, *n*-, *i*-, *t*- oder *sec*-Butyl, Pentyl, Hexyl, wie *n*-Hexyl, *i*-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyl, wie *n*-Heptyl, 1-Methylhexyl und

5 Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste: Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, 1-Methylbut-3-en-1-yl und 1-Methylbut-2-en-1-yl; Alkinyll bedeutet z.B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methylbut-3-in-1-yl.

10 Alkenyl in der Form (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)Alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>)Alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)Alkenyl oder (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)Alkenyl bedeutet vorzugsweise einen Alkenylrest mit 3 bis 4, 3 bis 5, 3 bis 6, 3 bis 8 bzw. 3 bis 12 C-Atomen, bei dem die Doppelbindung nicht an dem C-Atom liegt, das mit dem übrigen Molekülteil der Verbindung der Formel (I) verbunden ist ("yl"-Position). Entsprechendes gilt für (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl etc., (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyloxy etc. und (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)Alkinyloxy etc.

Ein Kohlenwasserstoffest bedeutet ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer und gesättigter oder ungesättigter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffest, z.B. Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Aryl.

20 Ein Kohlenwasserstoffest weist bevorzugt 1 bis 40 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome auf, besonders bevorzugt bedeutet ein Kohlenwasserstoffest Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit bis zu 12 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 3, 4, 5, 6 oder 7 Ringatomen oder Phenyl.

25 Aryl bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl.

Ein heterocyclischer Rest oder Ring (Heterocycl) kann gesättigt, ungesättigt oder heteroaromatisch und unsubstituiert oder substituiert sein; er enthält vorzugsweise ein oder mehrere Heteroatome im Ring, vorzugsweise aus der Gruppe N, O und S; vorzugsweise ist er ein aliphatischer Heterocycl/rest mit 3 bis 7 Ringatomen oder

Heteroatome. Der heterocyclische Rest kann z.B. ein heteroaromatischer Rest (z.B. Pyridin) sein, wie z.B. ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, in dem mindestens 1 Ring ein oder mehrere Heteroatome enthält.

5 beispielsweise Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Thiazinyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl und Imidazolyl, oder ist ein partiell oder vollständig hydrierter Rest wie Oxiranyl, Oxetanyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Piperazinyl, Dioxolanyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuryl. Als Substituenten für einen substituierten heterocyclischen Rest kommen die weiter unten genannten Substituenten in Frage, zusätzlich auch Oxo. Die Oxogruppe kann auch an den Heteroringatomen, die in verschiedenen Oxidationsstufen existieren können, z.B. bei N und S, auftreten.

Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, Haloalkyl-, -alkenyl und -alkinyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkinyl, z.B.  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{FCHCl}$ ,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ; Haloalkoxy ist z.B.  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{OCHF}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{F}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CF}_3$  und  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ; entsprechendes gilt für Haloalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

Substituierte Reste, wie substituierte Kohlenwasserstoffreste, z.B. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Phenyl und Benzyl, oder substituiertes Heterocycl) oder Heteroaryl, bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise einen oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Haloalkoxy, Alkylthio, Hydroxy, Amino, Nitro, Carboxy, Cyano, Azido,

- 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt. Bevorzugt sind in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z.B. Fluor und Chlor, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Haloalkoxy, Nitro und Cyano. Besonders bevorzugt sind dabei die Substituenten Methyl, Methoxy und Chlor.

- Gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist vorzugsweise Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Haloalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Haloalkoxy und Nitro substituiert ist, z.B. o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyle, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und -Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl, o-, m- und p-Methoxyphenyl.

- 15 Ein Acylrest bedeutet den Rest einer organischen Säure, der formal durch Abspaltung einer OH-Gruppe aus der organischen Säure entsteht, z.B. der Rest einer Carbonsäure und Reste davon abgeleiteter Säuren wie der Thiocarbonsäure, gegebenenfalls N-substituierten Iminocarbonsäuren oder die Reste von Kohlen säuremonoestern, gegebenenfalls N-substituierter Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Sulfinsäuren, Phosphonsäuren, Phosphinsäuren.

- Ein Acylrest ist bevorzugt Formyl oder aliphatisches Acyl aus der Gruppe CO-R<sup>x</sup>, CS-R<sup>x</sup>, CO-OR<sup>x</sup>, CS-OR<sup>x</sup>, CS-SR<sup>y</sup>, SOR<sup>y</sup> oder SO<sub>2</sub>R<sup>y</sup>, wobei R<sup>x</sup> und R<sup>y</sup> jeweils einen C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der unsubstituiert oder substituiert ist, oder Aminocarboxyl oder Aminosulfonyl, wobei die beiden letztgenannten Reste unsubstituiert, N-monosubstituiert oder N,N-disubstituiert sind. Acyl bedeutet beispielsweise Formyl, Haloalkylcarboxyl, Alkylcarboxyl wie (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylcarboxyl, Phenylcarboxyl, wobei der Phenylring substituiert sein kann, z.B. wie oben für Phenyl angegeben, oder Alkylalkoxycarboxyl, Phenylalkoxycarboxyl, Benzylalkoxycarboxyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, N-Alkyl-1-iminoalkyl und andere Reste von organischen Säuren.

Von Formel (I) und den anderen Formeln in dieser Beschreibung sind auch alle Stereoisomeren, und deren Gemische umfasst. Solche Verbindungen enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder auch Doppelbindungen, die in der allgemeinen Formel nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, Z- und E-Isomere sind alle von den jeweiligen Formeln umfasst und können nach üblichen Methoden aus Gemischen der Stereoisomeren erhalten oder auch durch stereoselektive Reaktionen in Kombination mit dem Einsatz von stereochemisch reinen Ausgangsstoffen hergestellt werden.

- Bei den in den erfindungsgemäßen Adjuvantien enthaltenen Füllstoffe b) handelt es sich um Feststoffe. Diese sind allgemein bekannt sind, z.B. aus: W. van Falkenburg (Hrsg.), Pesticide Formulations, Marcel Dekker, Inc., New York, 1973, oder aus: Schriftenreihe Degussa Nr. 1, Synthetische Kieselsäuren für Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, März 1989. Außerdem sind sie kommerziell erhältlich.

- Als Füllstoffe b) bevorzugt sind z.B. anorganische oder organische Trägerstoffe wie Cellulose und deren Derivate z.B. Tylose®, Tylopur®, Methylan® und Firmix®, Stärke und deren Derivate z.B. Maizena® und Mondamin® oder Silikate wie Kaolin, Bentonit, Talkum, Pyrophyllit, Diatomeenerde und Fällungskieselsäuren, z.B. Sipernat® (z.B. Sipernat® 50 S oder Sipernat® 500 LS), Dessalon®, Aerosil®, Silicasil® oder Ketensil®.

- Die erfindungsgemäßen Adjuvantien sind bei Normalbedingungen (Normaldruck, Raumtemperatur) fest. Erfindungsgemäße Adjuvantien können z.B. in Form von Granulaten, Pulvern oder Stäuben vorliegen. Sie enthalten im allgemeinen 10-80 Gew.-%, vorzugsweise 25-75 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 - 70 Gew.-% an einem oder mehreren Tensiden der Formel (I) und 90 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 75 - 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 - 30 Gew.-%, an Füllstoffen b). In einzelnen Fällen können diese Gehaltsgrenzen auch unter- oder überschritten

werden. Bevorzugte erfindungsgemäße Adjuvantien enthalten die Tenside der Formel (I) im Überschuß gegenüber den Füllstoffen b).

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Adjuvantien typische Hilfsstoffe wie Zusatzstoffe und Formulierungshilfsstoffe enthalten. Unter dem Begriff Hilfsstoffe werden Stoffe verstanden, die chemisch und biologisch weitgehend inert sind, und deren Einsatz die bestimmungsgemäße Handhabung eines Mittels ermöglichen sollen.

10 Beispiele für Hilfsstoffe sind

- Netzmittel wie Genapol® LRO (0-20 Gew.-%), Dispergiernittel wie Tamol® (0-15 Gew.-%) oder weitere Tenside (nichtionische, kationische, anionische, polymere Tenside) (0-30 Gew.-%);
- Anorganische Salze wie NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub> (0-50 Gew.-%), (oligo-, poly-) Phosphate; Carbonate wie Kaliumcarbonat;
- Dünger wie Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Harnstoff, Phosphor- und Kaliumhaltige Komponenten, gegebenenfalls weitere Spurenelemente (0-60 Gew.-%);
- Entschäumer wie Fluowel® PP (0-2 Gew.-%);
- Desintegrationsmittel bzw. Sprengmittel wie z.B. Brausepulver (Zitronensäure/NaHCO<sub>3</sub>) (0-20 Gew.-%), mikrokristalline Cellulose, Polyvinylpyrrolidon;
- "Binders" wie geeignete natürliche oder synthetische Stoffe wie Polyaminosäuren, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure-Derivate, (0-15 Gew.-%); oder
- Lösemittel wie Wasser oder organische Solventien (0-15 Gew.-%).

Bei den für die Hilfsstoffe angegebenen Mengen (Gew.-%) handelt es sich um Bereiche, die als typisch anzusehen sind, die aber in Einzelfällen auch unter- oder überschritten werden können.

Die erfindungsgemäßen Adjuvantien lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. Hans Mollet, Arnold Grubenmann, Formulertechnik; Wiley-VCH,

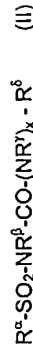
Weinheim, 2000; S. 183 ff sowie dort angegebene Referenzen). Die Adjuvantien können z.B. in Form von Granulaten, Pulvern oder Stäuben vorliegen. Granulate lassen sich z.B. durch Schmelzextrusion und anschließende Granulierung erhalten. Pulver oder Stäube können erhalten werden, indem vorzerkleinertes Stranggranulat z.B. mittels einer Luftstrahlmühle auf die gewünschte Partikelgröße gebracht wird.

Die erfindungsgemäßen Adjuvantien können zusammen mit einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen zu agrochemischen Mitteln kombiniert werden, z.B. in Form von Co-Formulierungen oder Tankmischungen. Solche agrochemischen Mittel sind ebenfalls neu und Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Als agrochemische Wirkstoffe kommen z.B. Herbizide, Insektizide, Fungizide, Safener und Wachstumsregulatoren in Betracht. Bevorzugt sind Herbizide, z.B. blattaktive Herbizide wie ALS-Inhibitoren (z.B. Sulfonamide wie Flucarbazone, Propoxycarbazone oder Amicarbazone oder Sulfonylethylharnstoffe wie Mesosulfuron, Iodosulfuron, Amidosulfuron, Foramsulfuron), Diflufenican, Bromoxynilhaltige oder loxynilhaltige Produkte, Herbizide aus der Klasse der Aryloxy-Phenoxypropionate wie Fenoxaprop-p-ethyl, Zuckerrübenherbizide wie Desmedipham, Phenmedipham, Ethofumesate oder Metamitron, Glyphosate oder Glufosinate oder auch Wirkstoffe aus der Klasse der HPPD-Inhibitoren (z.B. Isoxaflutole, Sulcotrione, Mesotrione)

In den erfindungsgemäßen agrochemischen Mitteln enthaltene Herbizide sind z.B. ALS-Inhibitoren (Acetolactat-Synthetase-Inhibitoren) oder von ALS-Inhibitoren verschiedene Herbizide, wie Herbizide aus der Gruppe der Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxyphenoxycarbonsäure-Derivate sowie Heteroaryloxy-phenoxycarbonsäure-Derivate, wie Chinolyloxy-, Chinoxalyloxy-, Pyridyloxy-, Benzoxalyloxy- und Benzthiazolyloxyphenoxycarbonsäureester, Cyclohexandionabkömmlinge, Phosphor-haltige Herbizide, z.B. vom Glufosinate-Typ oder vom Glyphosate-Typ sowie S-(N-Aryl-N-alkylcarbamoylmethyl)-dithiophosphorsäureester.

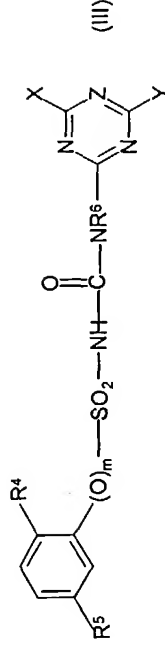
Bei den ALS-Inhibitoren handelt es sich insbesondere um Imidazolinone, Pyrimidinyloxy-pyridincarbonsäure-Derivate, Pyrimidinyloxy-benzoesäure-Derivate, Triazolo-pyrimidin-sulfonamid-Derivate und um Sulfonamide, vorzugsweise aus der Gruppe der Sulfonharnstoffe, besonders bevorzugt solche mit der allgemeinen Formel (II) und/oder deren Salze,



worin

- 10  $R^a$  ein Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise ein Arylrest wie Phenyl, der unsubstituiert oder substituiert ist, oder ein heterocyclischer Rest, vorzugsweise ein Heteroarylrest wie Pyridyl, der unsubstituiert oder substituiert ist, und wobei die Reste inklusive Substituenten 1-30 C-Atome, vorzugsweise 1-20 C-Atome aufweisen, oder  $R^a$  eine elektronenziehende Gruppe wie ein Sulfonamidrest ist,
- 15  $R^b$  ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffrest ist, der unsubstituiert oder substituiert ist und inklusive Substituenten 1-10 C-Atome aufweist, z.B. unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1-C_6$ -Alkyl, vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder Methyl,
- 20  $R^c$  ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffrest ist, der unsubstituiert oder substituiert ist und inklusive Substituenten 1-10 C-Atome aufweist, z.B. unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1-C_6$ -Alkyl, vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder Methyl,
- x gleich Null oder 1 ist, und
- 25  $R^d$  ein heterocyclischer Rest ist.

Besonders bevorzugte ALS-Inhibitoren sind Sulfonharnstoffe der Formel (III) und/oder deren Salze,



worin

- $R^4$   $C_1-C_4$ -Alkoxy, vorzugsweise  $C_2-C_4$ -Alkoxy, oder  $CO-R^a$  ist, worin  $R^a$  gleich OH,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder  $NR^bR^c$  ist, worin  $R^b$  und  $R^c$  unabhängig voneinander gleich oder verschiedenen H oder  $C_1-C_4$ -Alkyl sind,
- 5  $R^5$  Halogen oder  $(A)_n-NR^dR^e$  ist, worin n gleich Null oder 1 ist, A eine Gruppe  $CR^fR^g$  ist, worin  $R^f$  und  $R^g$  unabhängig voneinander gleich oder verschiedenen H oder  $C_1-C_4$ -Alkyl sind,  $R^d$  gleich H oder  $C_1-C_4$ -Alkyl ist und  $R^e$  ein Acylrest wie Formyl oder  $C_1-C_4$ -Alkyl-Sulfonyl ist, und  $R^f$  für den Fall, daß  $R^4$  gleich  $C_1-C_4$ -Alkoxy, vorzugsweise  $C_2-C_4$ -Alkoxy, bedeutet auch H sein kann,
- 10  $R^6$  H oder  $C_1-C_4$ -Alkyl ist,
- m gleich Null oder 1, vorzugsweise Null ist,
- X und Y unabhängig voneinander gleich oder verschiedenen  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy oder  $C_1-C_6$ -Alkylthio sind, wobei jeder der drei genannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkoxy und  $C_1-C_4$ -Alkylthio substituiert ist, oder  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl,  $C_2-C_6$ -Alkenyl,  $C_2-C_6$ -Alkynyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyloxy oder  $C_3-C_6$ -Alkynyloxy sind, vorzugsweise  $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy, und
- 15 Z gleich CH oder N ist.
- 20 Bevorzugte Sulfonharnstoffe der allgemeinen Formel (III) und/oder deren Salze sind solche, worin
- m gleich Null ist, und
- 25 a)  $R^4$  gleich  $CO-(C_1-C_4$ -Alkoxy) ist und  $R^5$  gleich Halogen, vorzugsweise Jod ist, oder  $R^5$  gleich  $CH_2-NHR^e$  ist, worin  $R^e$  ein Acylrest, vorzugsweise  $C_1-C_4$ -Alkyl-Sulfonyl ist, oder



b) R<sup>4</sup> gleich CO-N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub> und R<sup>5</sup> gleich NHR<sup>6</sup> ist, worin R<sup>6</sup> ein Acylrest, vorzugsweise Formyl ist.

Unter den in den erfindungsgemäßen herbiziden Mitteln als Komponente enthaltenen Wirkstoffen aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren wie Sulfonylharnstoffe sind im Sinne der vorliegenden Erfindung neben den neutralen Verbindungen stets auch deren Salze mit anorganischen und/oder organischen Gegenionen zu verstehen.

So können z.B. Sulfonylharnstoffe Salze bilden, bei denen der Wasserstoff der -SO<sub>2</sub>-NH-Gruppe durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt ist. Diese Salze sind beispielsweise Metallsalze, insbesondere Alkalimetallsalze oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium- und Kaliumsalze, oder auch Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen. Ebenso kann Salzbildung durch Anlagerung einer Säure an basischen Gruppen, wie z.B. Amino und Alkylamino, erfolgen. Geeignete Säuren hierfür sind starke anorganische und organische Säuren, beispielsweise HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HNO<sub>3</sub>.

Bevorzugte ALS-Inhibitoren entstammen aus der Reihe der Sulfonylharnstoffe, z.B. Pyrimidin- oder Triazinylaminocarbonyl-benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)-alkylamino-J-sulfamide. Bevorzugt als Substituenten am Pyrimidinring oder Triazinring sind Alkoxy, Alkyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Halogen oder Dimethylamino, wobei alle Substituenten unabhängig voneinander kombinierbar sind. Bevorzugte Substituenten im Benzol-, Pyridin-, Pyrazol-, Thiophen- oder (Alkylsulfonyl)-alkylamino-Teil sind Alkyl, Alkoxy, Halogen wie F, Cl, Br oder J, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Acylamino wie Formylamino, Nitro, Alkoxyacarbonyl, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkoxyaminocarbonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyalkyl, Alkylsulfonylalkinoalkyl, (Alkansulfonyl)alkylamino. Solche geeigneten Sulfonylharnstoffe sind beispielsweise

A1) Phenyl- und Benzylsulfonylharnstoffe und verwandte Verbindungen, z.B. 1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Chlorsulfuron),  
 1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Chlorimuron-ethyl),  
 1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Metsulfuron-methyl),  
 1-(2-Chlorethoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Triasulfuron),  
 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)harnstoff (Sulfometuron-methyl),  
 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff (Tribenuron-methyl),  
 1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Bensulfuron-methyl),  
 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)pyrimidin-2-yl)-harnstoff, (Primisulfuron-methyl),  
 3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo-[b]thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (EP-A 0 796 83),  
 3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo-[b]thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (EP-A 0 079 683),  
 3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-jod-phenylsulfonyl)-harnstoff (Iodosulfuron-methyl und dessen Salze wie das Natriumsalz, WO 92/13845),  
 DPX-66037, Triflufuron-methyl (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 853),  
 CGA-277476, (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 79),  
 Methyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-methansulfon-amido-methyl-benzoat (Mesosulfuron-methyl und dessen Salze wie das Natriumsalz, WO 95/10507),  
 N,N-Dimethyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-formylamino-benzamid (Foramsulfuron und dessen Salze wie das Natriumsalz, WO 95/01344);

A2) Thienylsulfonylharnstoffe, z.B.

1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Thiensulfuron-methyl);

5 A3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe, z.B.

1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazosulfuron-methyl);

Methyl-3-chlor-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl-carbamoylsulfamoyl)-1-methyl-pyrazol-4-carboxylat (EP-A 0 282 613);

10 5-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl-carbamoylsulfamoyl)-1-(2-pyridyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester (NC-330, s. Brighton Crop Prot. Conference 'Weeds' 1991, Vol. 1, S. 45 ff.),

DPX-A8947, Azimsulfuron, (s. Brighton Crop Prot. Conf. 'Weeds' 1995, S. 65);

15 A4) Sulfondiamid-Derivate, z.B.

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylamino-sulfonyl)-harnstoff (Amidosulfuron) und dessen Strukturanaloge (EP-A 0 131 258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, 489-497 (1990));

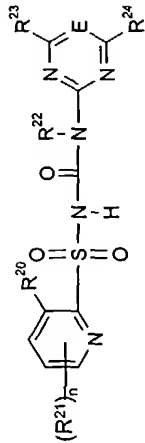
20 A5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z.B.

1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Nicosulfuron),

1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Rimsulfuron),

25 2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-6-trifluormethyl-3-pyridin-carbonsäuremethylester, Natriumsalz (DPX-KE 459, Flupyr-sulfuron, s. Brighton Crop Prot. Conf. Weeds, 1995, S. 49),

Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie z.B. in DE-A 40 00 503 und DE-A 40 30 577 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

5 R20 Jod oder NR25R26,

R21 Wasserstoff, Halogen, Cyano, (C1-C3)-Alkyl, (C1-C3)-Alkoxy, (C1-C3)-

Halogenalkyl, (C1-C3)-Halogenalkoxy, (C1-C3)-Alkylthio, (C1-C3)-Alkoxy-

(C1-C3)-alkyl, (C1-C3)-Alkoxy-carbonyl, Mono- oder Di-((C1-C3)-alkyl)-amino,

(C1-C3)-Alkylsulfinyl oder -sulfonyl, SO2-NR25R26 oder CO-NR25R26, insbesondere

10 Wasserstoff,

R25, R26 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C1-C3)-Alkyl, (C1-C3)-Alkenyl, (C1-C3)-Alkyl oder zusammen -(CH2)n-, -(CH2)n-O- oder -(CH2)n-S-,

n 0,1,2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1 ist,

R22 Wasserstoff oder CH3,

15 R23 Halogen, (C1-C2)-Alkyl, (C1-C2)-Alkoxy, (C1-C2)-Halogenalkyl, insbesondere

CF3, (C1-C2)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF2 oder OCH2CF3,

R24 (C1-C2)-Alkyl, (C1-C2)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF2, oder (C1-C2)-

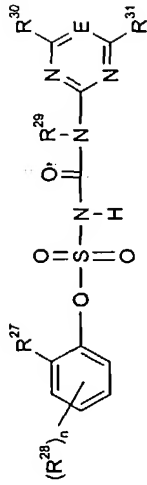
Alkoxy,

R25 (C1-C4)-Alkyl,

20 R26 (C1-C4)-Alkylsulfonyl oder

R25 und R26 gemeinsam eine Kette der Formel -(CH2)3SO2- oder -(CH2)4SO2- bedeuten, z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methyl-aminopyridin-2-yl)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze;

25 A6) Alkoxyphenoxysulfonylharnstoffe, wie sie z.B. in EP-A 0 342 569 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



**worin**

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R<sup>27</sup> Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy,

5  $R^{2b}$  Halogen,  $NO_2$ ,  $CF_3$ , CN,  $(C_1-C_4)$ -Alkyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy,  $(C_1-C_4)$ -Alkylthio oder  $(C_1-C_3)$ -Alkoxy-carbonyl, vorzugsweise in 6-Position am Phenylring,

**n** 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1,

R<sup>29</sup> Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl oder (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkenyl,

$R^{30}$ ,  $R^{31}$  unabhängig voneinander Halogen,  $(C_1-C_2)$ -Alkyl,  $(C_1-C_2)$ -Alkoxy,  $(C_1-C_2)$ -

Halogenalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Halogenalkoxy oder (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-alkyl,

vorzugsweise  $\text{OCH}_3$  oder  $\text{CH}_3$ , bedeuten, z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze;

A7) Imidazolsulfonylharnstoffe, z.B.

MON 37500, Sulfosulfuron (s. Brighton Crop Prot. Conf. 'Weeds', 1995, S: 57), und andere verwandte Sulfonylharnstoff-Derivate und Mischungen daraus.

**Typische Vertreter dieser Wirkstoffe sind unter anderem die nachfolgend**

aufgeführten Verbindungen: Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron-methyl,

Chlorimuron-Ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Cyclosulfamuron, Ethametsulfuron-

methyl, Ethoxysulfuron, Flazasulfuron, Fluprimsulfuron-Methyl-Natrium, Halosulfuron-

Methyl, Imazosulfuron, Metsulfuron-Methyl, Nicosulfuron, Oxasulfuron,

Primisulfuron-Methyl, Prosulfuron, Pyrazosulfuron-Ethyl, Rimsulfuron, Sulfometuron-

Methyl, Sulfosulfuron, Thifensulfuron-Methyl, Triasulfuron, Tribenuron-Methyl,

als Triflursulfuron-Methyl, Iodosulfuron-Methyl und dessen Natriumsalz (WO 92/13845),

Mesosulfuron-Methyl und dessen Natriumsalz (Agrow Nr. 347, 3. März 2000, Seite

22 (PJB Publications Ltd. 2000)) und Foramsulfuron und dessen Natriumsalz (Agrow

Nr. 338, 15. Oktober 1999, Seite 26 (PJB Publications Ltd. 1999)).

Die vorstehend aufgeführten Wirkstoffe sind z.B. bekannt aus „The Pesticide Manual“, 12. Auflage (2000), The British Crop Protection Council oder den nach den einzelnen Wirkstoffen aufgeführten Literaturstellen.

5 Weitere geeignete ALS-Inhibitoren sind z.B.

8) Imidazolinone, z.B.

2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylbenzoesäure-methylester  
und 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4-methylbenzoesäure

10 (Imazamethabenz),

5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure

(Imazethapyr),

2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-chinolin-3-carbonsäure (Imazaquin),

2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazapyr),

15 5-Methyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure  
(Imazethamethapyr);

C) Triazolopyrimidinsulfonamid-Derivate, z.B.

N-(2,6-Difluorophenyl)-7-methyl-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid

20 (Flumetsulam),

N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-5,7-dimethoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid,

N-(2,6-Difluorophenyl)-7-fluor-5-methoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid,

N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-7-chlor-5-methoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-

25 sulfonamid,

N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl)-5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-

sulfonamid (EP-A 0 343 752, US-A 4,988,812);

D) Pyrimidinyl-oxy-pyridincarbonsäure- bzw. Pyrimidinyl-oxybenzoesäure-

30 Derivate, z.B.

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäurebenzyl-ester (EP-A

0 249 707),

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäuremethylester (EP-A 0 249 707),  
 2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoesäure (EP-A 0 321 846),  
 2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoesäure-1-(ethoxycarbonyl-oxyethyl)-  
 ester (EP-A 0 472 113).

Bei den in den erfindungsgemäßen herbiziden Mitteln enthaltenen von ALS-Inhibitoren verschiedenen herbiziden Wirkstoffen handelt es sich z.B. Herbizide aus der Gruppe der Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxypheboxycarbonsäure-Derivate sowie Heteroaryloxy-phenoxycarbonsäure-Derivate, wie Chinolyoxy-, Chinoxalinyloxy-, Pyridyloxy-, Benzoxazolyloxy- und Benzthiazolyloxyphenoxycarbonsäureester, Cyclo-hexandionabkömmlinge, Phosphor-haltige Herbizide, z.B. vom Glufosinate-Typ oder vom Glyphosate-Typ, sowie S-(N-Aryl)-N-alkylcarbamoylmethyl-dithiophosphorsäureester. Bevorzugt sind dabei Phenoxypheboxy- und Heteroaryloxyphenoxycarbonsäureester und -salze sowie Herbizide wie Bentazon, Cyanazin, Atrazin, Dicamba oder Hydroxybenzonitrile wie Bromoxynil und Ioxynil und andere Blattherbizide.

Geeignete von ALS-Inhibitoren verschiedene herbizide Wirkstoffe, die in den erfindungsgemäßen agrochemischen Mitteln als Komponente enthalten sein können, sind beispielsweise:

E) Herbizide vom Typ der Phenoxypheboxy- und Heteroaryloxyphenoxycarbonsäure-Derivate, wie

E1) Phenoxypheboxy- und Benzoyloxyphenoxycarbonsäure-Derivate, z.B. 2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofop-methyl), 2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 26 01 548), 2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (US-A 4,808,750), 2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 24 33 067),

2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (US-A 4,808,750),  
 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 24 17 487),  
 4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)phenoxy)pent-2-en-säureethylester,  
 2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 24 33 067);

E2) "Einkernige" Heteroaryloxyphenoxy-alkancarbonsäure-Derivate, z.B. 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)phenoxy)propionsäureethylester (EP-A 0 002 925), 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)phenoxy)propionsäurepropargylester (EP-A 0 003 114), 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäure-methylester (EP-A 0 003 890), 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäureethylester (EP-A 0 003 890), 2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäurepropargylester (EP-A 0 191 736), 2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäurebutylester (Fluazifop-butyl);

E3) "Zweikernige" Heteroaryloxyphenoxy-alkancarbonsäure-Derivate, z.B. 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)propionsäuremethylester und -ethylester (Quizalofopmethyl und Quizalofopethyl), 2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)propionsäuremethylester (s. J. Pest. Sci. Vol. 10, 61 (1985)), 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)propionsäure-2-isopropylidenaminoxioxy-ethylester (Propanil), 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)phenoxy)propionsäureethylester (Fenoxaprop-ethyl), dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl) und 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)phenoxy)propionsäureethylester (DE-A 26 40 730), 2-(4-(6-Chlorchinoxalyloxy)phenoxy)propionsäure-tetrahydro-2-furylmethylester (EP-A 0 323 727);

- F) Chloracetanilide, z.B.  
 N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid (Alachlor),  
 N-(3-Methoxyprop-2-yl)-2-methyl-6-ethyl-chloracetanilid (Metolachlor),  
 N-(3-Methyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl-methyl)-chloressigsäure-2,6-dimethylanilid,  
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloressigsäureamid (Metazachlor);

- G) Thiocarbamate, z.B.  
 S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat (EPTC),  
 S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat (Butylate);

- H) Cyclohexandionoxime, z.B.  
 3-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-encarbon-  
 säuremethylester, (Alloxydim),  
 2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on  
 (Sethoxydim),

- 2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on  
 (Cloproxydim),

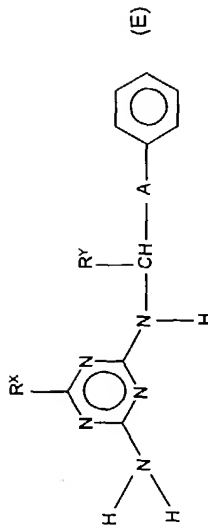
- 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on,  
 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-  
 on (Clethodim),

- 2-(1-Ethoxyiminobutyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-cyclohex-2-enon (Cycloxydim),  
 2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on  
 (Tralkoxydim);

- I) Benzoylcyclohexandione, z.B.  
 2-(2-Chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)-cyclohexan-1,3-dion (SC-0051, EP-A  
 0 137 963), 2-(2-Nitrobenzoyl)-4,4-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (EP-A 0 274 634),  
 2-(2-Nitro-4-methylsulfonylbenzoyl)-4,4-dimethylcyclohexan-1,3-dion (WO 91/13548,  
 Mesotrione);

- J) S-(N-Aryl-N-alkyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphonsäureester, wie S-[N-(4-  
 Chlorphenyl)-N-isopropyl-carbamoylmethyl]-O,O-dimethyl-dithiophosphat  
 (Anilophos).

- K) Alkylazine, z.B. wie beschrieben in WO-A 97/08156, WO-A-97/31904, DE-A-  
 19826670, WO-A-98/15536, WO-A-8/15537, WO-A-98/15538, WO-A-98/15539  
 sowie auch DE-A-19828519, WO-A-98/34925, WO-A-98/42684, WO-A-99/18100,  
 WO-A-99/19309, WO-A-99/37627 und WO-A-99/65882, vorzugsweise solche der  
 Formel (E)



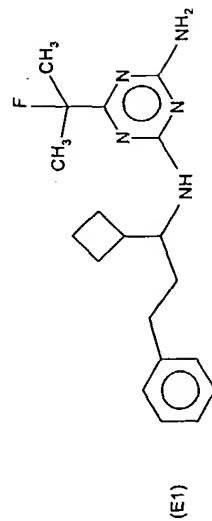
worin

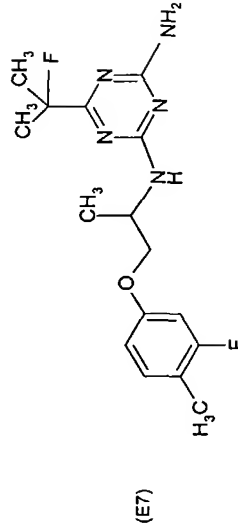
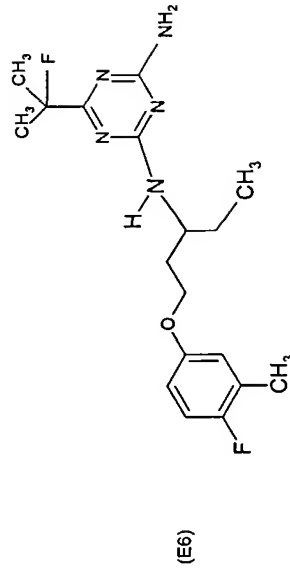
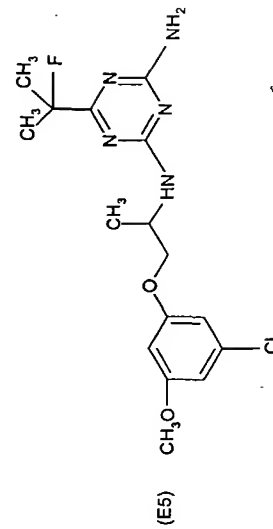
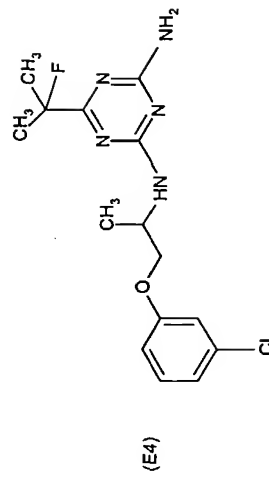
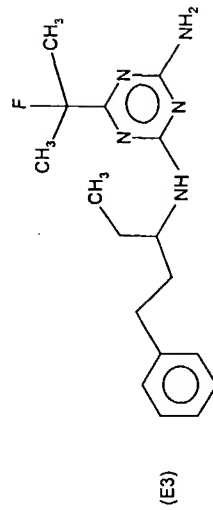
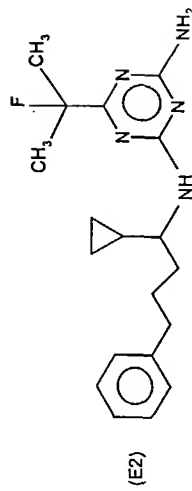
R<sup>X</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Haloalkyl;

R<sup>Y</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl oder (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl und

A -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -O-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-

bedeuten, besonders bevorzugt solche der Formel E1-E7





L) Phosphor-haltige Herbizide, z.B. vom Glufosinate-Typ wie Glufosinate im engeren Sinne, d. h. D,L-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butansäure, Glufosinate-monoammoniumsalz, L-Glufosinate, L- oder (2S)-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butansäure, L-Glufosinate-monoammoniumsalz oder Bialaphos (oder Bialaphos), d. h. L-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butanoyl-L-alanyl-L-alanin, insbesondere dessen Natriumsalz, oder vom Glyphosate-Typ wie Glyphosate, d. h. N-(Phosphonomethyl)-glycin, Glyphosate-monoisopropylammoniumsalz, Glyphosate-natriumsalz, oder Sulfosate, d. h. N-(Phosphonomethyl)-glycin-trimesiumsalz = N-(Phosphonomethyl)-glycin-trimethylsulfoxoniumsalz.

Die Herbizide der Gruppen B bis L sind beispielsweise aus den oben jeweils genannten Schriften und aus "The Pesticide Manual", 12. Auflage, 2000, The British Crop Protection Council, "Agricultural Chemicals Book II - Herbicides -", by W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA 1990 und "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA, 1990, bekannt.

Die erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel können neben den erfindungsgemäßen Adjuvantien und einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen noch weitere Komponenten enthalten, z.B. Formulierungshilfsstoffe wie Anti-Driftagentien, Stoffe zur Beeinflussung der Feuchtigkeit (Humectants), Dünger wie Ammoniumsulfat, Harnstoff oder Mehrkomponenten-Dünger z.B. auf Phosphor-, Kalium- und Stickstoffbasis wie P,K,N-Dünger, oder handelsübliche von Formel (I) verschiedene Tenside wie nichtionische, kationische, anionische, betainische oder polymere Tenside, Stabilisatoren wie pH-Stabilisatoren, Biocide, UV-Stabilisatoren, Entschäumer, synthetische oder natürliche Polymere, Lösemittel, z.B. polare Lösemittel wie Wasser oder Alkohole oder unpolare Lösemittel wie gesättigte oder ungesättigte aliphatische Lösemittel, die verzweigt oder unverzweigt sein können, oder aromatische Lösemittel, wie Solvesso® 100, Solvesso® 150 oder Solvesso® 200 oder Xylol. Diese agrochemischen Mittel sowie deren Anwendung sind ebenfalls neu und Gegenstand dieser Erfindung.

15

Die erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel zeigen ausgezeichnete agrochemische Wirkung gegenüber Schadorganismen wie Schädelpflanzen. Aufgrund der verbesserten Kontrolle der Schädelpflanzen durch die erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel wird es möglich, die Aufwandmenge zu senken und/oder die Sicherheitsmarge zu erhöhen. Beides ist sowohl ökonomisch als auch ökologisch sinnvoll.

20

In bevorzugter Ausführungsform kennzeichnen sich erfindungsgemäße agrochemische Mittel dadurch, daß sie einen synergistisch wirksamen Gehalt einer Kombination der Tenside a) mit Füllstoffen b) und agrochemischen Wirkstoffen c) aufweisen. Dabei ist vor allem hervorzuheben, daß selbst in Kombinationen mit Aufwandmengen oder Gewichtsverhältnissen von a) : b) : c) bei denen ein Synergismus nicht in jedem Falle ohne weiteres nachzuweisen ist – etwa weil die Einzelverbindungen üblicherweise in der Kombination in sehr unterschiedlichen Aufwandmengen eingesetzt werden oder auch weil die Kontrolle der Schädelpflanzen bereits durch die Einzelverbindungen sehr gut ist – den agrochemischen Mitteln der Erfindung in der Regel eine synergistische Wirkung inhärent ist.

30

Die Herstellung der erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel erfolgt durch übliche Verfahren, z.B. Mischen durch Mahlen, Lösen oder Dispergieren der Einzelkomponenten, bevorzugt bei Raumtemperatur. Sofern weitere Hilfsstoffe enthalten sind, werden diese ebenfalls bevorzugt bei Raumtemperatur eingetragen. Die Zugabereihenfolge der Einzelkomponenten spielt dabei im allgemeinen keine entscheidende Rolle.

5

Die Komponenten a), b) und c) der erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel können zusammen in einer Fertigformulierung enthalten sein, die dann in üblicher Weise, z.B. im Form einer Spritzbrühe appliziert werden kann oder sie können separat formuliert werden und z.B. im Tank-Misch-Verfahren oder nacheinander appliziert werden. Wenn die Komponenten separat formuliert werden, können die Komponenten a), b) und c) z.B. jeweils einzeln formuliert werden oder die Komponenten a) und b), a) und c) oder b) und c) können gemeinsam formuliert werden und die jeweilige Drittkomponente wird separat formuliert.

10

15

Durch geeignete Wahl der Hilfsstoffe bzw. Herstellprozesse werden erfindungsgemäße Adjuvantien erhalten, die ein sehr gute Desintegration im Spritztank zeigen und die zudem wirtschaftlich einsetzbar sind.

20

Die erfindungsgemäßen Adjuvantien können auf verschiedene Art hergestellt werden, z.B. als Granulate, Pulver oder Stäube. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), Wasserdispersierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (WG) und Schmelzgranulate. Bevorzugt sind Granulate wie Schmelzgranulate. Die erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel und die agrochemischen Wirkstoffe c) können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als

25

Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Mikroemulsionen (ME), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC),

30

Suspoemulsionskonzentrate (SE), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate (WG), wasserförsliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapselfn und Wachse. Die Herstellprozesse bzw. Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und beispielsweise beschrieben in Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3<sup>rd</sup> Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London; H. Mollet, A. Grubenmann, "Formulierungstechnik", Wiley-VCH, Weinheim 2000.

Die Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd E., Darland Books, Caldwell N.J.; H.V. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp, Ridegewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen agrochemischen Wirkstoffen, wie Herbiziden, Fungiziden, Insektiziden, sowie Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver (benetzbare Pulver) sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben den Komponenten a), b) und c), gegebenenfalls Verdünnungs- oder Inertstoffe und weitere Tenside ionischer oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiernittel), z.B. polyethylierte Alkylphenole, polyethoxylierte Fettalkohole oder

- Fettamine, Alkansulfonate oder Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsaures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die Komponenten a) und b) beispielsweise in üblichen Apparaturen wie Hammermühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen der Komponenten a) und c) mit fein verteilten festen Stoffen wie den Füllstoffen b).

Granulate können z.B. Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten oder wasserdispergierbare Granulate (WG) sein. Sie können z.B. durch Verdüsen des Wirkstoffs auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B.

Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung von Düngemitteln - granuliert werden. So können die agrochemischen Wirkstoffe z.B. mit den Tensiden der Formel (I) und den Füllstoffen b) sowie gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen vermahlen, einer Schmelzextrusion unterzogen und anschließend auf die gewünschte Partikelgröße granuliert werden. Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teiler-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischen und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt. Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z.B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration",

Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57.



Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Tensids a) und/oder agrochemischen Wirkstoffs c) in einem organischen Lösungsmittel z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höher siedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsäure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z.B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z.B. Polyoxethylensorbitanfettsäureester.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmöhlen und gegebenenfalls Zusatz von weiteren Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

Emulsionen, z.B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmöhlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls von weiteren Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Hilfsstoffe wie Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität

beeinflussende Mittel.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, und wasserdispersierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubbörmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate, werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel kann z.B. geschehen durch Applikation auf die Schadorganismen oder die Orte, an denen sie auftreten, z.B. durch Spritzung. Die erfindungsgemäß zu verwendenden agrochemischen Wirkstoffe c) werden in der Regel zusammen mit den Tensiden a) und Füllstoffe b) oder hintereinander ausgebracht, vorzugsweise in Form einer Spritzbrühe, welche die Tenside a), die Füllstoffe b) und die agrochemischen Wirkstoffe c) in wirksamen Mengen und gegebenenfalls weitere übliche Hilfsstoffe enthält. Die Spritzbrühe wird bevorzugt auf Basis von Wasser und / oder einem Öl, z.B. einem Pflanzenöl oder einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff wie Kerosin oder Paraffin hergestellt. Dabei können die erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel z.B. als Tankmischung oder über eine Co-Formulierung realisiert werden.

Die agrochemischen Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 2 bis 95 Gew.-%, agrochemische Wirkstoffe, wobei je nach Formulierungsart folgende Konzentrationen im allgemeinen üblich sind: In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration im allgemeinen etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispersierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispersierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1

und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%. In Einzelfällen können die angegebenen Gew.-% Angaben auch unter- oder überschritten werden.

Die Spritzbrühe wird bevorzugt auf Basis von Wasser hergestellt. Das

5 Gewichtsverhältnis von Tensid (I): agrochemischer Wirkstoff kann in weiten

Bereichen schwanken. In der Regel ist es im Bereich von 5000 : 1 bis 1 : 1000

vorzugsweise 2000 : 1 bis 1 : 50. Die Aufwandmengen an Tensid der Formel (I)

liegen im allgemeinen zwischen 10 und 5000 g/ha, bevorzugt zwischen 50 und 2000 g/ha. In Einzelfällen können die angegebenen Grenzen jedoch auch unter- bzw.

10 überschritten werden.

Die Konzentration der Tenside der Formel (I) in der Spritzbrühe liegt in der Regel zwischen 0,001 und 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 und 2 Gew.-%. Die Konzentration an Füllstoffen liegt in der Regel zwischen 0,001 und 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,01

15 und 2 Gew.-%.

Die genannten Darstellungsverfahren für die erfindungsgemäßen Adjuvantien

erlauben prinzipiell auch den Einbau von agrochemischen Wirkstoffen, so daß

agrochemische Mittel, z.B. in Form von Granulaten, Pulvern oder Stäuben erhältlich

20 sind, die neben dem erfindungsgemäßen Adjuvant auch einen oder mehrere

agrochemische Wirkstoffe enthalten.

Bei den agrochemischen Wirkstoffen, die gemeinsam mit den Tensiden der Formel (I) formuliert werden können, handelt es sich bevorzugt um Verbindungen mit einem Schmelzpunkt von größer 80°C. In Einzelfällen kann der Schmelzpunkt der agrochemischen Wirkstoffe auch unterhalb von 80°C liegen.

Das Verhältnis zwischen den agrochemischen Wirkstoffen und den Tensiden der Formel (I) schwankt im allgemeinen zwischen 5000:1 - 1 : 1000, kann in einzelnen Fällen die angegebenen Grenzen oder auch unter- oder überschreiten. Diese beschriebenen festen Produkte wie Granulate, Pulver oder Stäube enthaltend

30

erfindungsgemäße Adjuvantien und agrochemische Wirkstoffe sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel sind bevorzugt herbizide Mittel, die eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum

5 wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotylar Schadpflanzen aufweisen. Auch schwer

bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder

anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei

können die Mittel z.B. im Vorsaatz-, Vorauf- oder Nachaufverfahren

ausgebracht werden. Im einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und

10 dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen

kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll.

Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z.B. *Apera spica venti*, *Avena*

15 spp., *Alopecurus* spp., *Brachiaria* spp., *Digitaria* spp., *Lolium* spp., *Echinochloa* spp.,

*Panicum* spp., *Phalaris* spp., *Poa* spp., *Setaria* spp. sowie *Bromus* spp. wie *Bromus*

*catharticus*, *Bromus secalinus*, *Bromus erectus*, *Bromus tectorum* und *Bromus*

japonicus und Cyperusarten aus der annuellen Gruppe und auf seiten der

perennierenden Spezies *Agropyron*, *Cynodon*, *Imperata* sowie *Sorghum* und auch

20 ausdauernde Cyperusarten gut erfaßt.

Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z.B.

*Abutilon* spp., *Amaranthus* spp., *Chenopodium* spp., *Chrysanthemum* spp., *Galium*

spp. wie *Galium aparine*, *Ipomoea* spp., *Kochia* spp., *Lamium* spp., *Matricaria* spp.,

25 *Pharbitis* spp., *Polygonum* spp., *Sida* spp., *Sinapis* spp., *Solanum* spp., *Stellaria* spp.,

*Veronica* spp. und *Viola* spp., *Xanthium* spp., auf der annuellen Seite sowie

*Convolvulus*, *Cirsium*, *Rumex* und *Artemisia* bei den perennierenden Unkräutern.

Unter den spezifischen Kulturbedingungen im Reis vorkommende Schadpflanzen wie z.B. *Echinochloa*, *Sagittaria*, *Alisma*, *Eleocharis*, *Scirpus* und *Cyperus* werden von den erfindungsgemäßen Mitteln ebenfalls hervorragend bekämpft.

30

Werden die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.

Bei Applikation der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstopp ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel zeichnen sich durch eine schnell einsetzende und lang andauernde herbizide Wirkung aus. Die Regenfestigkeit der Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Kombinationen ist in der Regel günstig. Als besonderer Vorteil fällt ins Gewicht, daß die in den herbiziden Mitteln verwendeten und wirksamen Dosierungen von herbiziden Verbindungen so gering eingestellt werden können, daß ihre Bodenwirkung optimal niedrig ist. Somit wird deren Einsatz nicht nur in empfindlichen Kulturen erst möglich, sondern Grundwasserkontaminationen werden praktisch vermieden. Durch die erfindungsgemäßen Kombination von Wirkstoffen wird eine erhebliche Reduzierung der nötigen Aufwandmenge der Wirkstoffe ermöglicht.

Bei der gemeinsamen Anwendung von erfindungsgemäßen Adjuvantien mit agrochemischen Wirkstoffen, insbesondere Herbiziden treten in bevorzugter Ausführungsform überadditive (= synergistische) Effekte auf. Dabei ist die Wirkung in den Kombinationen stärker als die zu erwartende Summe der Wirkungen der eingesetzten Einzelkomponenten. Die synergistischen Effekte erlauben eine Reduzierung der Aufwandmenge, die Bekämpfung eines breiteren Spektrums von Unkräutern und Ungräsern, einen schnelleren Einsatz der herbiziden Wirkung, eine längere Dauerwirkung, eine bessere Kontrolle der Schadpflanzen mit nur einer bzw.

wenigen Applikationen sowie eine Ausweitung des möglichen Anwendungszeitraumes. Teilweise wird durch den Einsatz der Mittel auch die Menge an schädlichen Inhaltsstoffen, wie Stickstoff oder Ölsäure, und deren Eintrag in den Boden reduziert.

Die genannten Eigenschaften und Vorteile sind in der praktischen Unkrautbekämpfung von Nutzen, um landwirtschaftliche Kulturen von unerwünschten Konkurrenzpflanzen freizuhalten und damit die Erträge qualitativ und quantitativ zu sichern und/oder zu erhöhen. Der technische Standard wird durch diese neuen Mittel hinsichtlich der beschriebenen Eigenschaften deutlich übertroffen.

Oggleich die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen z.B. zweikeimblättriger Kulturen wie Soja, Baumwolle, Raps, Zuckerrüben, oder Gramineen-Kulturen wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis oder Mais, nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen oder in Zierpflanzungen.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Mittel teilweise hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei den Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeneigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z.B. durch Auslösen von Desikkation und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da Ernteverluste beim Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden können.

Aufgrund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Mittel zur Bekämpfung von Schadpflanzen in gentechnisch veränderten oder durch Mutationsselektion erhaltenen Kulturpflanzen eingesetzt werden. Diese Kulturpflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, wie Resistenzen gegenüber herbiziden Mitteln oder Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z. B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind z.B. transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z. B. von Gramineenkulturen wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis und Mais oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten. Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Mittel als Herbizide in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, welche gegenüber den phytotoxischen Wirkungen der Herbizide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht worden sind.

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel in transgenen Kulturen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schadpflanzen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann, veränderte Aufwandmengen, die für die Applikation eingesetzt werden können, vorzugsweise gute Kombinierbarkeit mit den Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist, sowie Beeinflussung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin auch ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, vorzugsweise in Pflanzenkulturen wie Getreide (z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Mais, Hirse), Zuckerrübe, Zuckerrohr, Raps, Baumwolle und Soja, besonders bevorzugt in monokotylen Kulturen wie Getreide, z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Kreuzungen davon wie Triticale, Reis, Mais und Hirse, wobei man ein oder mehrere erfindungsgemäße herbizide Mittel auf die Schadpflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Fläche auf der die Pflanzen wachsen, z.B. die Anbaufläche appliziert.

Die Pflanzenkulturen können auch gentechnisch verändert oder durch Mutationsselektion erhalten sein und sind bevorzugt tolerant gegenüber Acetolactatsynthase (ALS)-Inhibitoren.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel aus zur Bekämpfung von Schadpflanzen, vorzugsweise in Pflanzenkulturen.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können auch nicht-selektiv zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses eingesetzt werden, z.B. in Plantagenkulturen, an Wegrändern, Plätzen, Industrieanlagen oder Eisenbahnanlagen.

Die erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel, insbesondere herbiziden Mittel, können sowohl als Mischformulierungen gegebenfalls mit weiteren agrochemischen Wirkstoffen, und Hilfsstoffen wie Zusatzstoffen und/oder Formulierungshilfsmitteln vorliegen, die dann in üblicher Weise mit Wasser verdünnt zur Anwendung gebracht werden, oder als sogenannte Tankmischungen durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten oder partiell getrennt formulierten Komponenten mit Wasser hergestellt werden.

Aufgrund der relativ geringen Aufwandmenge der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel ist deren Verträglichkeit im allgemeinen sehr gut. Insbesondere wird durch die

erfindungsgemäßen Kombinationen eine Senkung der absoluten Aufwandmenge erreicht, verglichen mit der Einzelanwendung eines herbiziden Wirkstoffs.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpflanzern, vorzugsweise zur selektiven Bekämpfung von Schadpflanzern in Pflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge der genannten Herbizide c) in Kombination mit mindestens einem der Tenside a) und mindestens einem Füllstoff b) appliziert, z.B. im Voraufbau, Nachaufbau oder im Vor- und Nachaufbau, vorzugsweise im Voraufbau, zusammen oder hintereinander, auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Fläche auf der die Pflanzen wachsen, z.B. die Anbaufläche.

In bevorzugter Verfahrensvariante werden die Herbizide c) in Aufwandsmengen von 0,1 bis 2.000 g Aktivsubstanz/ha, bevorzugt von 0,5 bis 1.000 g Aktivsubstanz/ha, ausgebracht. Weiterhin besonders bevorzugt ist die Ausbringung der Wirkstoffe in Form einer Co-Formulierung oder in Form von Tankmischungen, wobei die Einzelkomponenten, z.B. in Form von Formulierungen, gemeinsam im Tank mit Wasser gemischt werden und die erhaltene Spritzbrühe ausgebracht wird.

Da die Kulturpflanzenverträglichkeit der erfindungsgemäßen Kombinationen bei gleichzeitig sehr hoher Kontrolle der Schadpflanzen ausgesprochen gut ist, können diese als selektiv angesehen werden. In bevorzugter Verfahrensabwandlung werden herbizide Mittel mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen daher zur selektiven Bekämpfung unerwünschter Pflanzen eingesetzt.

Um die Verträglichkeit und/oder Selektivität der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel gewünstchenfalls noch zu steigern kann es von Vorteil sein, diese gemeinsam in Mischung oder zeitlich – getrennt nacheinander zusammen mit Safenern oder Antidots anzuwenden.

Als Safener oder Antidots für die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel in Frage kommende Verbindungen sind z. B. aus EP-A-333 131 (ZA-89/1960), EP-A-269 806

(US-A-4,891,057), EP-A-346 620 (AU-A-89/34951) und den internationalen Patentanmeldungen PCT/EP 90/01966 (WO-91 108202) und PCT/EP 90/02020 (WO-911078474) und dort zitierter Literatur bekannt oder können nach den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Weitere geeignete Safener kennt man aus EP-A-94 349 (US-A-4,902,304), EP-A-191 736 (US-A-4,881,966) und EP-A-0 492 366 und der dort zitierten Literatur.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die herbiziden Mittel der vorliegenden Erfindung daher einen zusätzlichen Gehalt an einer oder mehrerer Verbindungen, die als Safener oder Antidots wirken.

Besonders bevorzugte Antidots oder Safener oder Gruppen von Verbindungen die sich als Safener oder Antidots für die oben beschriebenen herbiziden Mittel der Erfindung eignen sind unter anderem:

- a) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1 -1, Mefenpydiethyl) und verwandte Verbindungen, wie sie in der internationalen Anmeldung WO 91/07874 (PCT/EP 90/02020) beschrieben sind;
- b) Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1-2), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1 -3), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1-4), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenylpyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1-5) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0 333 131 und EP-A-0 269 806 beschrieben sind;
- c) Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1 H)-1,2,4-triazol-3-

carbonsäureethylester (Verbindung S1-6, Fenchlorazol) und verwandte Verbindungen (siehe EP-A-0 174 562 und EP-A-0 346 620);

d) Verbindungen vom Typ der Dichlorbenzyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, Verbindungen vom Typ der 5-Benzyl- oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1-7) oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1-8) und verwandte Verbindungen wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08202 (PCT/EP 90/01966) beschrieben sind;

e) Verbindungen vom Typ der 8-Chinolinoxessigsäure, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-(1-methyl-hex-1-yl)-ester (S2-1; Cloquintocet-mexyl),

(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester (S2-2),

(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-4-allyl-oxy-butylester (S2-3),

(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-1-allyl-oxy-prop-2-ylester (S2-4),

(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäureethylester (S2-5),

(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäuremethylester (S2-6),

(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäureallylester (S2-7),

(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2-(2-propylen-iminoxy)-1-ethylester

(S2-8), (5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2-oxo-prop-1-ylester (S2-9) und

verwandte Verbindungen wie sie in EP-A-0 086 750, EP-A-0 094 349 und

EP-A-0 191 736 oder EP-A-0 492 366 beschrieben sind;

f) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinox)-malonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinox)-malonsäurediethylester, (5-Chlor-8-chinolinox)-malonsäurediallylester, (5-Chlor-8-chinolinox)-

malonsäuremethylethylester und verwandte Verbindungen wie sie in der

deutschen Patentanmeldung EP-A-0 582 198 beschrieben und vorgeschlagen worden sind;

g) Wirkstoffe vom Typ der Phenoxyessig- bzw. -propionsäurederivate bzw. der aromatischen Carbonsäuren, wie z. B. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure(ester) (2,4-D), 4-Chlor-2-methyl-phenoxy-propionsäure (Mecoprop), MCPA oder 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure(ester) (Dicamba).

h) Verbindungen vom Typ der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S3-1, Isoxadifen-ethyl).

i) Verbindungen, die als Safener z.B. für Reis bekannt sind wie Fenclofirim (= 4,6-Dichlor-2-phenylpyrimidin, Pesticide Manual, 11. Auflage, 1997, S. 511-512), Dimetiperate (= Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenylethylester, Pesticide Manual, 11. Auflage, 1997, S. 404-405), Daimuron (= 1-(1-Methyl-1-phenylethyl)-3-p-tolyl-harnstoff, Pesticide

Manual, 11. Auflage, 1997, S. 330), Cumyluron (= 3-(2-Chlorphenylmethyl)-1

-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff, JP-A-60/087254), Methoxyphenon (=

3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, CSB (=

1-Brom-4-(chlor-methylsulfonyl)-benzol, CAS-Reg. Nr. 54091-06-4).

Die genannten Verbindungen sind außerdem zumindest teilweise in der EP-A-0 640 587 beschrieben, auf die hiermit zu Offenbarungszwecken Bezug genommen wird.

j) Eine weitere wichtige Gruppe von als Safenern und Antidoten geeignete Verbindungen ist aus der WO 95/07897 bekannt.

Die Safener (Antidote) der vorstehenden Gruppen a) bis j) reduzieren oder unterbinden phytotoxische Effekte, die beim Einsatz der herbiziden Mittel gemäß der Erfindung in Nutzpflanzenkulturen auftreten können, ohne die Wirksamkeit der Herbizide gegen Schadpflanzen zu beeinträchtigen. Hierdurch kann das

Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel erheblich erweitert werden

und insbesondere ist durch die Verwendung von Safenern der Einsatz von

herbiziden Mitteln möglich, die bislang nur beschränkt oder mit nicht ausreichendem

Erfolg eingesetzt werden konnten, d. h. von Kombinationen, die ohne Safener in

niedrigen Dosierungen mit wenig Breitenwirkung zu nicht ausreichender Kontrolle

der Schadpflanzen führten.

Die Komponenten a), b) und c) der herbiziden Mittel gemäß der Erfindung und die erwähnten Safener können zusammen (z.B. als fertige Formulierung oder im

Tankmisch-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsverhältnis Safener:Herbizid (Verbindung(en) der Formel (I) und/oder ihre Salze) kann innerhalb weiter Grenzen variieren und liegt vorzugsweise im Bereich von 1 : 100 bis 100 : 1, insbesondere von 1 : 100 bis 50 : 1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid(en) und Safener(n) sind üblicherweise vom Typ des herbiziden Mittels und/oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig.

Die Safener können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatzfurchen eingebracht oder zusammen mit der Herbizidmischung vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Voraufaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit der Herbizidmischung. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegen in der Regel im Bereich von 0,001 bis 1 kg, vorzugsweise 0,005 bis 0,2 kg Wirkstoff je Hektar.

Die Ausbringung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen von etwa 5 bis 4000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sog. Low-Volume- und Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von Granulaten und Mikrogranulaten.

Eine bevorzugte Verwendung betrifft den Einsatz von herbiziden Mitteln, die Gehalte an Komponenten a), b) und c) in einer synergistisch wirksamen Menge aufweisen. Zur Erfindung gehören auch Mischungen von einem oder mehreren Tensiden a), mit einem oder mehreren Füllstoffen b) und einem oder mehreren Herbiziden c). Daneben können in den herbiziden Mitteln der Erfindung zur Abrundung der

Eigenschaften, meist in untergeordneten Mengen, zusätzlich eines, zwei oder mehrere von den Herbiziden c) verschiedene agrochemische Wirkstoffe (z.B. Insektizide, Fungizide, Safener) enthalten sein.

Damit ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten mehrere agrochemische Wirkstoffe miteinander zu kombinieren und gemeinsam zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Pflanzenkulturen einzusetzen, ohne vom Gedanken der Erfindung abzuweichen.

So können in einer bevorzugten Ausführungsform z.B. verschiedene herbizide Wirkstoffe der Formel (III) und/oder deren Salze miteinander kombiniert werden, z.B.

- 10 Mesosulfuron-methyl + Iodosulfuron-methyl,
- Mesosulfuron-methyl + Iodosulfuron-methyl-Natrium,
- Mesosulfuron-methyl + Foramsulfuron,
- Mesosulfuron-methyl + Foramsulfuron-Natrium,
- Mesosulfuron-methyl-Natrium + Iodosulfuron-methyl,
- 15 Mesosulfuron-methyl-Natrium + Iodosulfuron-methyl-Natrium,
- Mesosulfuron-methyl-Natrium + Foramsulfuron,
- Mesosulfuron-methyl-Natrium + Foramsulfuron-Natrium,
- Foramsulfuron + Iodosulfuron-methyl,
- Foramsulfuron + Iodosulfuron-methyl-Natrium,
- 20 Foramsulfuron-Natrium + Iodosulfuron-methyl,
- Foramsulfuron-Natrium + Iodosulfuron-methyl-Natrium.

Die herbiziden Wirkstoffe c) und deren Mischungen, z.B. die vorgenannten Wirkstoffmischungen von Wirkstoffen der Formel (III) und/oder deren Salze, können mit einem oder mehreren Safenern kombiniert werden, insbesondere mit den Safenern Mefenpyr-diethyl (S1-1), Cloquintocet-mexyl (S2-1) und Isoxadifen-ethyl (S3-1).

Die erfindungsgemäßen Adjuvantien weisen eine hohe physikalische Stabilität und eine hohe Tensidbelastung auf und sind zudem ökologisch vorteilhaft. Außerdem eignen sie sich zur Herstellung agrochemischer Mittel, die eine hohe biologische

Wirksamkeit, eine hohe Wirkstoffbeladung und eine ausgezeichnete Tankmischqualität aufweisen.

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele erläutern die Erfindung und haben keinerlei limitierenden Charakter.

#### Beispiele

#### Herstellung der Adjuvantien

#### Beispiel 1

Ein Gemisch aus 50 g Sapogenat® T500, 20g Sipernat® 50S, 10 g Atlox® Metasperse 150S, 5 g Morwet® EFW, 10 g Ammoniumsulfat, 5 g Brausepulver (Zitronensäure/Natriumhydrogencarbonat) wird in einem Kneiter (LUK 025TV der Fa. Werner und Pfleiderer) bei Temperaturen von 80-100°C intensiv durchmischt (Dauer: 40 min.). Das Gemisch wird anschließend in einen Benchtop-Granulierapparat (Benchtop KAR-75) überführt und in Extrusionsgranulate überführt. Dispersibilität als auch Suspensibilität der so erhalten Proben zeigten gemäß CIPAC-Meßmethoden eine sehr gute Qualität an, auch nach Lagerung der Proben nach 2 Wochen bei 54°C.

Auf analoge Weise wurden die in nachfolgender Tabelle 1 aufgeführten Adjuvantien in Form von Granulaten erhalten (Angaben in Gew.-%):

Tabelle 1:

Adjuvant	2	3	4	5
Sapogenat® T500	52,91	52,91	50,76	41,69
Sipernat® 50S	17,99	17,99	21,32	17,20
Tamol® P-P	5,29	—	—	—
Genapol® LRO (Paste, 69%)	7,94	7,94	7,61	8,60
Kaolin 1777	15,87	—	—	—
Atlox® Metasperse 150S	—	5,29	5,08	—
Steamic® OOS	—	15,87	—	—
Morwet® EFW	—	—	—	5,06
Ammoniumsulfat	—	—	15,23	27,40
Fluowet® PP	—	—	—	0,05



## Patentansprüche:

AGR 2002/M 217

1. Festes Adjuvant enthaltend
- a) eines oder mehrere Tenside der Formel (I),  

$$\text{Ar-O-(CHR}^1\text{-CHR}^2\text{-O)}_y\text{-R}^3 \quad (\text{I})$$
 worin  
 Ar Aryl ist, welches durch zwei oder mehr (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)Alkylreste substituiert ist,  
 R<sup>1</sup> H oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl ist,  
 R<sup>2</sup> H oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl ist,  
 R<sup>3</sup> H, (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>)Alkenyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>)Alkynyl, ein Sulfatrest, ein Phosphatrest oder ein Acylrest ist, und  
 y eine ganze Zahl von 1 bis 100 bedeutet, und
- b) einen oder mehrere Füllstoffe.
2. Festes Adjuvant gemäß Anspruch 1, worin in Formel (I) y eine ganze Zahl von 15 bis 100 ist.
3. Festes Adjuvant gemäß Anspruch 1 oder 2, worin  
 Ar ein Naphthyl- oder Phenylrest ist, der 3 bis 7 (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)Alkylreste trägt,  
 R<sup>1</sup> H oder Methyl ist,  
 R<sup>2</sup> H oder Methyl ist,  
 R<sup>3</sup> H, (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>)Alkenyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>)Alkynyl, ein Sulfatrest, ein Phosphatrest oder ein Acylrest ist, und  
 y eine ganze Zahl von 15 bis 100 ist.
4. Festes Adjuvant gemäß einen oder mehreren der Ansprüche 1 - 3, worin der Füllstoff b) ein anorganischer oder organischer Trägerstoff ist.
5. Festes Adjuvant gemäß einen oder mehreren der Ansprüche 1 - 4, zusätzlich enthaltend einen oder mehrere im Pflanzenschutz übliche Hilfsstoffe.
6. Verfahren zur Herstellung eines feste Adjuvants gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, worin die Komponenten miteinander vermischt werden.
7. Verwendung eines feste Adjuvants gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, zur Herstellung eines agrochemischen Mittels.
8. Agrochemisches Mittel, enthaltend
- α) eines oder mehrere feste Adjuvantien gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, und
- β) einen oder mehrere agrochemische Wirkstoffe.
9. Agrochemisches Mittel gemäß Anspruch 8, worin der agrochemische Wirkstoff ein Herbizid ist.
10. Agrochemisches Mittel gemäß Anspruch 8 oder 9, worin der agrochemische Wirkstoff ein Sulfonylharnstoff ist.
11. Agrochemisches Mittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 - 10, zusätzlich enthaltend eine oder mehrere weitere Komponenten aus der Gruppe der agrochemischen Wirkstoffe und der im Pflanzenschutz üblichen Hilfsstoffe.
12. Verfahren zur Bekämpfung von Schadorganismen, worin das agrochemische Mittel, gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 - 11 auf die Schadorganismen oder die Orte, an denen sie auftreten appliziert wird.
13. Verfahren zur Bekämpfung von Schädipflanzen, worin das herbizide Mittel, definiert gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, auf die Pflanzen,

Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Fläche auf der die Pflanzen wachsen, appliziert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13 zur selektiven Bekämpfung von Schadpflanzen  
5 in Pflanzenkulturen.

15. Verwendung des nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11 definierten agrochemischen Mittels zur Bekämpfung von Schadorganismen.

10 16. Verwendung des nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11 definierten herbiziden Mittels zur Bekämpfung von Schadpflanzen.

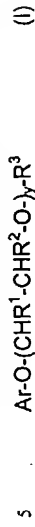
17. Verfahren zur Herstellung eines agrochemischen Mittels, definiert gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, wobei die Komponenten miteinander  
15 vermischt werden.

# Zusammenfassung

AGR 2002/M 217

Die vorliegende Erfindung betrifft ein festes Adjuvant, enthaltend

a) eines oder mehrere Tenside der Formel (I),



worin

Ar: Aryl ist, welches durch zwei oder mehr ( $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ )Alkylreste substituiert ist,

$\text{R}^1$  H oder ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ )Alkyl ist,

$\text{R}^2$  H oder ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ )Alkyl ist,

10  $\text{R}^3$  H, ( $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ )Alkyl, ( $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ )Alkenyl, ( $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ )Alkynyl, ein Sulfatrest, ein

Phosphatrest oder ein Acylrest ist, und

y eine ganze Zahl von 1 bis 100 bedeutet, und

b) einen oder mehrere Füllstoffe. Das Adjuvant eignet sich insbesondere im Bereich des Pflanzenschutzes.